

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-125366

(43)公開日 平成5年(1993)5月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 C 3/06		6958-4H		
C 0 8 L 95/00	L S L	7415-4J		
C 0 9 D 195/00	P C X	7415-4J		

審査請求 未請求 請求項の数6(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平4-98268	(71)出願人	591034419 リュートゲルスウエルケ・アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、フランクフルト／マイン1、マインツエル・ラントストラーセ、217
(22)出願日	平成4年(1992)4月17日	(72)発明者	ウインフリート・ペーニツク ドイツ連邦共和国、オルフエン、アイヒエンストラーセ、15
(31)優先権主張番号	P 4 1 1 2 9 5 5 5	(72)発明者	ハンスーデーテル・ペーレンス ドイツ連邦共和国、ボツクーム7、アイスレベネル・ストラーセ、7
(32)優先日	1991年4月20日	(74)代理人	弁理士 江崎 光史 (外3名)
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 石炭タールピッチ、その製造方法及び使用方法

(57)【要約】

【目的】 発癌物質ベンゾ[a]ピレンの少ない、光学的異方性の低い石炭タールピッチを経済的に提供する。

【構成】 石炭タール蒸留の第1蒸留段階の釜残を蒸発機中で1ミリバールを超えない圧力のもとに蒸留することによって石炭タールピッチを製造する際に330ないし10000 m²/m³の蒸発機比表面積を有する蒸発機を用い、300℃から380℃までの範囲内の蒸発機内部温度において、上記釜残の平均滞留時間2ないし10分間となるように蒸留を実施する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 50 ppm よりも少ないベンゾ [a] ピレンを含むことを特徴とする、2%よりも低い光学的異方性を有する石炭タールピッチ。

【請求項2】 第1蒸留段階において常圧又は減圧のもとに石炭タールを蒸留し、そしてこの第1蒸留段階の釜残を蒸発機中で1ミリバールを超えない圧力のもとに蒸留することによって請求項1の石炭タールピッチを製造するに当り、この蒸発機の内部温度が 300℃から 380℃までの範囲内にあり、そして上記釜残の平均滞留時間が2ないし 10 分間であって、その際その蒸発機が 330 ないし 10000 m²/m² の蒸発機比表面積を有することを特徴とする方法。

【請求項3】 蒸発機からの蒸留残渣をベンゾ [a] ピレンの少ない高芳香族性の油と混合する、請求項2の方法。

【請求項4】 請求項1の石炭タールピッチを結合剤又は含浸剤として使用する方法。

【請求項5】 請求項1の石炭タールピッチを塗料の製造に使用する方法。

【請求項6】 請求項1の石炭タールピッチを植物根貫通に抵抗性のある建築物被覆材の製造に使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規な石炭タールピッチ、このものの製造方法及びこのものの使用方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 石炭タールを常圧又は真空のもとで蒸留する際に釜残として軟質ピッチ又は標準ピッチが得られ、このものから、場合によりキャリアガスの導入のもとに、又は低い圧力の適用のもとに更に蒸留することによって硬質ピッチが作られる。これらのピッチは所望の性質に調節するために互いに混合するか、又は種々の石炭タール留分と混合される。

【0003】 種々の石炭タールピッチは不適切に用いた場合に健康に障害を及ぼしうる各種の物質を含んでいる。最も古くから知られており、かつ最もよく研究されている石炭タールピッチの中の化合物の1つは発癌物質であるベンゾ [a] ピレン (すなわち 3,4-ベンツピレン) である。立法機関はこのような危険性に対して、50 ppm を超えるベンゾ [a] ピレン (BaP) の含有量を有する石炭タールピッチを危険物質と表示し、そして対応的な注意をもって取り扱わなければならないことを義務づけた。標準ピッチの BaP 含有量は約 10000 ppm と 14000 ppm との間である。酸化性的に、又は蒸留により得られた硬質ピッチは約 4000 - 12000 ppm の BaP を含有している。

【0004】 不適切に用いたときの作業員への危害を除くために、或る領域では、その製造された成品の特性ブ

ロフィルがより劣悪になるにもかかわらず種々の石炭タールピッチを他の瀝青質蒸留残渣又は樹脂と置き換えている。その例は石炭ブリケットや道路工事における煉瓦のための結合材としての瀝青、或いは耐火物産業における結合材としてのフェノール樹脂である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 他方において、石炭のコークス化に際しては石炭タールが必ず生じ、これは約 50 重量%の標準ピッチを含んでいる。本発明の目的は、加工に際しての人に対する危険性を同時に低下させるとともにピッチの有利な実用性を利用することである。

【0006】 従って多面的に使用でき、かつ発癌物質の含有量の低い、2%よりも低い光学的異方性を有する石炭タールピッチの製造という課題があった。

【0007】

【課題を解決するための手段】 この課題は本発明に従い、50 ppm よりも低いベンゾ [a] ピレンを含む石炭タールピッチによって解決される。

【0008】 驚くべきことに、蒸発機の中で 300 ないし 380℃の温度範囲において1ミリバールを超えない圧力のもとで、かつ蒸発機中での上記釜残の2ないし 10 分間の滞留時間において蒸留を行ない、その際この蒸発機が 330 から 10000 m²/m²までの蒸発機比表面積を有する場合に、このようなピッチが石炭タールの1次蒸留の釜残から製造できることを見出した。この滞留時間は好ましくは約5分間である。そのような蒸発機は、例えば流下薄膜蒸発機、薄層蒸発機、及びヨーロッパ特許 E P 0 299 222 A1 に記述されているような回転補助体の設けられた蒸発機である。

【0009】 西ドイツ特許 DE 37 02 720 A1 から、10 ミリバールを超えない圧力のもとで 300 から 425℃までの温度範囲において薄層蒸発機中で 100℃以下の軟化点を有する濾過された石炭タールピッチを蒸留することにより、キノリン中に不溶性の物質 (Q I) の含有量が低く、高い軟化点、及び対応する高いコークス化残渣を有するピッチを得ることが公知である。

【0010】 この公知の蒸発技術の目的はQ Iの新しい形成を避けることであるから、そのピッチ物質の平均滞留時間は非常に短くなければならない。この理由から、その例1においては最も低い処理温度において平均滞留時間は1分よりも短い。他の諸例においてもその生成量から分かるように類似の短い滞留時間が維持されている。

【0011】 その例2に従うピッチは 253℃という高い軟化点 (Kraemer-Sarnow) にも拘らずなお 140 ppm のベンゾ [a] ピレンを含み、従って表示する義務がある。ここでもその圧力は1ミリバールであり、そして 3 61℃の蒸留温度は 300 ないし 380℃の温度範囲内に存在するので、その結果はベンゾ [a] ピレンの分離のた

めの滞留時間の重要性を示している。

【0012】

【実施例】以下、本発明をいくつかの例によってより詳細に説明する。更に実験した結果、300℃よりも低い蒸留温度はベンゾ[a]ピレンの所望の低い含有量に導かないということが示された。380℃よりも高い温度においてはQIの新しい形成はピッチ内の不均一性及びその蒸留装置の連続運転に際して障害をもたらす場合がある。100ミリバールの圧力及び420℃に高められた塔底温度におけるバブル蒸留においても60分の滞留時間においてさえ、ベンゾ[a]ピレンの含有量を僅かに1%から4200ppmに減少させることができただけである。得られたピッチは3.8%のメソ相含有量において116℃の溶融開始温度(TMA)を有していた。

【0013】分析には下記のDIN基準をできるだけ用いた：

軟化点： DIN 51920

トルエン不溶性物質(TI)： DIN 51906

キノリン不溶性物質(QI)： DIN 51921

コークス化残渣： DIN 51905

光学的異方性は、エポキシ樹脂中に埋め込んだピッチ片について自動映像解析装置の備えられた適当なビデオカメラを用いて研削及び研磨の後、上視型偏光顕微鏡によって測定した。

【0014】それらピッチの軟化挙動を特定するための熱機械的分析はMettlerの組み合わせ装置TA3000/TMA40を用いて0.05Nの支持力及び5K/minの加熱速度においてN₂保護ガスのもとに、プレスされたピッチ粉末(直径7mm、高さ1.2mm)について行なった。記載した特性温度は次のように定義されたものである。すなわち溶融開始温度は侵入ゾンドの5μmの侵入深さに相当し、溶融完了は1μmの侵入深さに相当する。

例1

石炭タールピッチ〔軟化点(Mettler)EPM=89℃、TI=24.1%、QI=5.8%、β-樹脂=18.3%、コークス化残渣=51.4%、BaP含量=1.1%、溶融開始点(TMA)=36℃、及び溶融完了温度(TM A)=62℃〕を1ミリバールの真空のもとに300℃の蒸留温度で5分間の平均滞留時間において薄層蒸発機中で蒸留する。

【0015】得られたピッチは下記の分析データで特徴づけられている：

TI	50.5 %
QI	10.2 %
β-樹脂	40.3 %
コークス化残渣	83.3 %
BaP含有量	35 ppm
溶融開始温度(TMA)	156 °C
溶融完了温度(TMA)	194 °C
光学的異方性	0.0 %

例2

その他が例1におけると等しい条件のもとで、但し340℃の蒸留温度において例1のピッチを蒸留する。

【0016】得られたピッチは下記の分析データで特徴づけられている：

TI	62.7 %
QI	12.2 %
β-樹脂	50.5 %
コークス化残渣	88.5 %
BaP含有量	20 ppm
溶融開始温度(TMA)	193 °C
溶融完了温度(TMA)	237 °C
光学的異方性	0.0 %

例3

その他が前の各例におけると等しい条件のもとで、但し380℃の蒸留温度において例1のピッチを蒸留する。

【0017】得られたピッチは下記の分析データで特徴づけられている：

TI	70.8 %
QI	14.6 %
β-樹脂	56.2 %
コークス化残渣	92.3 %
BaP含有量	20 ppm
溶融開始温度(TMA)	220 °C
溶融完了温度(TMA)	266 °C
光学的異方性	0.0 %

例1ないし3の各ピッチは適当な混合温度に調節したときに直接結合材として使用することができる。多孔質構造体(例えば複合材)のための含浸材としての直接の使用も可能である。これらのピッチは熱分解に際して等方性の結合コークス構造を与え、従って最終生成物の高い強度をもたらす。技術的な理由から直接使用することができない場合にはそれら例1ないし例3のピッチの粘度をBaPの含有量の低い相容性の種々の油を用いて低下させることができる。

例4

72重量部の例1からの石炭タールピッチを28重量部のアントラセン油(ベンゾ[a]ピレン40ppm、沸点範囲290-370℃)の中に200℃において溶解して電極用結合材を作る。

【0018】得られた結合材ピッチは下記の特性を有している：

EPM	111.5 °C
TI	38.5 %
QI	7.7 %
β-樹脂	30.8 %
コークス化残渣	63.8 %
BaP含有量	40 ppm
溶融開始温度(TMA)	50 °C
溶融完了温度(TMA)	85 °C

光学的異方性

0.0 %

β-樹脂は電極用結合材の場合、一般に 20 %と 25 %との間の範囲にある。コークス化残渣は期待した値よりも高い。ベンゾ [a] ピレン含有量約 1 %を有する通常の結合材と異なってこの新規なピッチは僅かに 40 ppm という極端に低い含有量を有する。

【0019】他の種々の結合材、例えば石炭のブリケット化用、出鉄口充填材用及び耐火物用等の結合材も同様にして作ることができる。ベンゾ [a] ピレン含量の少ない油としては、なかでも種々の石油留分のオレフィン製造用の熱分解の塔底油からの留分も用いることができる。

【0020】自明のように、高融点ピッチの粘度を低下させるためにピッチと相溶する他の種々の油、樹脂、又は瀝青質も用いることができる。

例5

市販で入手できる瀝青質表面保護材用の製品 (Vedaq 社の Emaillit BVextra) 92 部をレトルトの中で例1の生成物 8 部とともに均一混合し、そして最後に攪拌しながら*

*ら還流温度まで加温する。もう一度冷却した後にこの生成物は使用に供することができる。この新規な混合物は同じ良好な作業性ととも改善された耐候性を有する塗装材をもたらす。

例6

規格瀝青物質 (B 200) 89 部を 150°Cに加温する。例1からの微粒状のピッチ 11 部を攪拌しながら加える。得られた軟化温度及び透過性値は規格瀝青物質 (B 80) のそれに相当する。透過性値は 77 l/10 mm、Fraass に従う破折点は -17°C、そして軟化点 (環球法) は 48 °Cである。従って破折点は B 80 のそれよりも 7 °K 低い。このことから、可塑化領域がより広がっていることが分かる。

例7

例1からの石炭タールピッチ 60 重量部を、沸点範囲 230 ないし 290°Cの石炭タール油 25 重量部及びトルオール/キシロール混合物 15 重量部の中に溶解する。そのようにして植物根貫通に抵抗性の高い建築物被覆用の殺菌性の迅速乾燥性塗装材が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 ハンス・シユベングレル
ドイツ連邦共和国、オルフェン、ウイント
ミューレンベルク、3